

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AQ

(11)Publication number : 07-065855

(43)Date of publication of application : 10.03.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/36

H01M 10/40

(21)Application number : 05-239126

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 30.08.1993

(72)Inventor : NODA TOMOHIKO
KURIYAMA KAZUYA
INAMASU TOKUO

(54) LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To further improve the practical characteristics such as cycle characteristics, self-discharge characteristics, etc., of electrode active substance for a secondary battery which can be downsized and in which nonaqueous electrolyte is used.

CONSTITUTION: In a battery in which an electrode made primarily of active substance which emits and stores lithium ion electrochemically is used for positive and negative electrodes and also an electrolyte containing fluorine compound is used, substance containing at least one or more of nitrogen, phosphor, and sulfur atoms with solitary pair-electrons is contained in the battery to form a lithium battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3292220

[Date of registration] 29.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-65855

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	10/36	Z		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-239126

(22) 出願日 平成5年(1993)8月30日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 野田 智彦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72) 発明者 栗山 和哉

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72) 発明者 稲益 徳雄

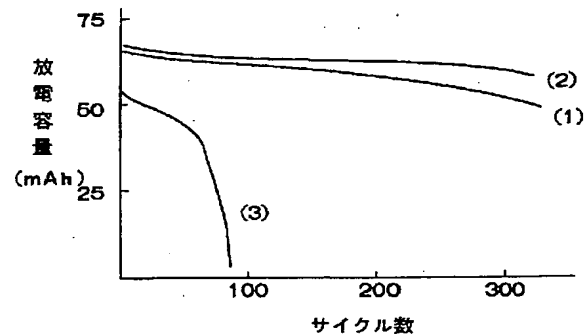
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【目的】 より小型軽量化が可能な非水電解液を用いた二次電池における電極活物質のサイクル特性、自己放電特性などの実用特性をより向上させることを目的とする。

【構成】 電気化学的にリチウムイオンを放出・吸蔵する活物質を主体とする電極を正極および負極とし、フッ素化物を含む電解質を用いた電池に於いて、電池内に孤立電子対を持った窒素、リン、硫黄原子のうち少なくとも1以上を含む物質を含んでいるリチウム電池とすることにより、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電気化学的にリチウムイオンを放出・吸蔵する活物質を主体とする電極を正極および負極とし、フッ素化物を含む電解質を用いた電池に於いて、電池内に孤立電子対を持った窒素、リン、硫黄原子のうち少なくとも1以上を含む物質を含んでいることを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】電気化学的にリチウムイオンを放出・吸蔵する活物質を主体とする電極を正極および負極とし、フッ素化物を持ったリチウム塩を溶解している電解質を用いた電池に於いて、電池内に孤立電子対を持った窒素、リン、硫黄原子のうち少なくとも1以上を含む物質を含んでいることを特徴とするリチウム電池。

【請求項3】前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウムである請求項2記載のリチウム電池。

【請求項4】前記孤立電子対を持った物質が、アミン類である請求項1乃至3記載のリチウム電池。

【請求項5】前記アミン類の添加量が、モル分子量でリチウム塩のモル分子量と同等以下である請求項4記載のリチウム電池。

【請求項6】前記孤立電子対を持った物質が、ビリジン環を含有する物質である請求項1乃至3記載のリチウム電池。

【請求項7】前記孤立電子対を持った物質がポリビニルビリジンである請求項1乃至3記載のリチウム電池。

【請求項8】前記電解質が、高分子固体電解質である請求項1乃至7記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

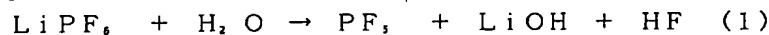
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池、特にリチウム二次電池に関し、繰返し充放電性能の改良に関するものである。

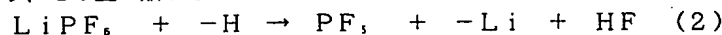
【0002】

【従来の技術】最近のマイクロエレクトロニクス化は、各種電子機器のメモリーバックアップ用電源に代表されるように、電池の電子機器内収納、エレクトロニクス素子および回路との一体化に伴って、電池の小型化、軽量化、薄型化とさらに高エネルギー密度を有する電池とが強く要望されている。近年、一次電池の分野では、既にリチウム電池などの小型、軽量の電池が実用化されているが、その用途分野は限られたものである。

*



【0008】この問題は、インターカレーションまたはインサーション型電極を正負極ともに採用する電池系の場合、とりわけ深刻である。すなわち、一方の極に金属リチウムのように活物質を過剰に持つことが許される電極を具備する系と違い、正極と負極に含まれるリチウムのトータル量が限定されており、この量が崩れることは*



【0010】一例を挙げれば、熱・光・電子線硬化によ

*【0003】そこで、従来の鉛電池、ニッケル・カドミウム電池に代わる電池として、より小型軽量化が可能な非水電解液を用いた二次電池がより注目されているが、電極活物質のサイクル特性、自己放電特性などの実用特性をより向上させるために現在も多くの研究機関で検討されている。

【0004】従来、基板や機器への電池の装着に関し、円筒型、ボタン型といった電池形状は、機器内の体積利用率の点で効率的とはいえ、電池は、電子機器のデザインを制限する大きな因子となっていた。薄型フィルム状電池は、機器内のデッドスペースを有効に利用できること、電池の形状を任意に決定できることから、電子機器のデザインは、もはや電池に制限されることがなくなるといふ点で注目されている。

【0005】薄型フィルム状電池の生産に当たっては、高分子固体電解質を用いることが、電池の注液工程を無くせることから、製造工程が大きく簡略化できるという特徴がある。

【0006】二次電池の電極材料としては、安全性の面、ハイレート性能の面、サイクル可逆性の面から炭素材料を負極に用いることが有効であり、すでに製品化されている。この炭素材料の性能を十分に引き出すために、種々の電解液組成が検討されてきたが、毒性、安全性の点で問題の少ない材料として、リチウム塩としては六フッ化リン酸リチウムが注目されてきた。しかしながら、この材料は環境への暴露に対して極めて不安定であるため、純度向上技術、取扱い中に水分の混入を避ける技術が重要になってきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】薄型フィルム電池の製造には、注液工程がない代わりに高分子固体電解質もまたシートとして扱う。このことは、リチウム塩を含んだ材料がラインに流れることを意味する。ここに、先に述べたような、環境への暴露に対して不安定な材料を用いようとするとき上記のような工程は不利な点として働く。すなわち、フッ素化物を持った物質は、例えば水分が混入すると、容易にフッ化水素を発生する。発生したフッ化水素は電池系の活物質であるリチウムイオンと反応し、 LiF となって不活性化する。例えば六フッ化リン酸リチウムでは、

* 充放電性能に直接大きな影響を与えるからである。

【0009】さらに、高分子固体電解質に用いるポリマーや、電解液に用いる溶媒にフッ素原子を含んだ材料を用いる場合、それらから次のような反応によって水素原子が引き抜かれ、フッ化水素の発生に至る場合がある。

50 リポリマーを架橋させる場合に比較的一般に用いられる

アクリレート末端基は、引き抜かれ易い水素原子を持っている。また、リチウム塩がフッ素原子を持っている場合についてこれまで述べたが、ポリマーがフッ素原子を持っている場合には、ポリマーから引き抜かれたフッ素原子が起因して、フッ化水素の発生に至る場合がある。

【0011】これらの反応によって生成したフッ化水素は、充放電中に活物質であるリチウムイオンと結合するため、電池容量を低下させる原因となる。

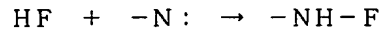
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するべく、電気化学的にリチウムイオンを放出・吸蔵する活物質を主体とする電極を正極および負極とし、フッ素化合物を含む電解質を用いた電池に於いて、また、フッ素化合物を持ったリチウム塩を溶解している電解質を用いた電池に於いて、また、六フッ化リン酸リチウムを溶解している電解質を用いた電池に於いて、電池内に孤立電子対を持った窒素、リン、硫黄原子のうち少なくとも1以上を含む物質を含んでいることを特徴とするリチウム電池である。また、前記孤立電子対を持った物質がアミン類であるリチウム電池である。また、前記アミン類の添加量がモル分子量でリチウム塩のモル分子量と同等以下、好ましくはリチウム塩のモル分子量の1/10以下であるリチウム電池である。また、前記孤立電子対を持った物質がピリジン環を含有する物質であるリチウム電池である。また、前記孤立電子対を持った物質がポリビニルピリジンであるリチウム電池である。また、電解質が高分子固体電解質であるリチウム電池である。

【0013】ここで、電解質とは、リチウム塩を溶解してなる電解液や固体電解質のことをいう。

【0014】

【作用】フッ化水素が発生する環境下で、例えば窒素原子上に孤立電子対を持った物質があると、次の反応によりフッ化水素は直ちにトラップされ、リチウムイオンを攻撃する能力を失う。よって、上記のような機構でリチウム電池の性能が低下することを防ぐ。



【0015】窒素、リン、硫黄原子上に孤立電子対を持った物質としては、トリエチルアミン、ポリビニルピリジン、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジエチルスルフィド等が挙げられるが、これらに限定するものではない。これらの物質は共に、強い電子供与性を持っているために上式のようにフッ化水素をトラップする作用が強い。

【0016】この作用は、LiPF₆を塩とした場合にとりわけ効果が高いが、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂等を塩に用いた場合、あるいはテトラフルオロエチレン、ナフィオン等をバインダーや高分子固体電解質を構成するためのポリマーに用いた場合にも適用できる。また、孤立電子対を持った物質を電極バインダーとして用いてもよい。

【0017】このとき、アミン類を例に挙げれば、これに含まれる窒素原子の数は、発生すると考えられる遊離フッ素の最大量を越える必要はなく、逆に大量の添加は、電極の充放電効率の低下、集電体の腐食を引き起こし、電池寿命を低下させる原因となる。また、例えば使用しているリチウム塩の全量が分解するということは実際の生産工程に用いる低湿度雰囲気下では現実にはなく、リチウム塩のごく一部が上記のような反応に寄与するのであるから、当量添加したとしても、まだ余剰である。

【0018】トリエチルアミンの添加量をどこまで減らしても効果を発揮するかについては生産工程雰囲気水分量にもよるが、モル分子量でリチウム塩のモル分子量の1/10乃至1/100の範囲で発明者らが実験したところでは、トリエチルアミンの充分な添加効果が発揮され、かつ上記のような過剰添加の欠点も見いだされなかった。添加量が1/10を越えると、サイクル容量カーブにやや遜色がみられた。これは、過剰の添加が負極活物質の初期効率を低下させたことに起因するものと考えられる。

【0019】先に述べたように、電解質が高分子固体電解質である場合には、液式電池のように注液、すなわちリチウム塩の導入を最終工程に持ってくるのが困難であるため、より一層本発明の作用が効果的に発揮される。

【0020】

【実施例】実施例により、さらに詳細に説明する。以下の実施例および比較例の実験に用いられた雰囲気は、露点-20℃の水分量を持つ空気雰囲気であり、リチウム電池の組立を行うにはこの水分量では多すぎて一般に不適当とされている雰囲気である。

【0021】（実施例1）γ-ブチロラクトンに1モル/LのLiPF₆を溶解させた電解液に重量平均分子量1,000のポリエチレンオキシドジアクリレートとを3:1の重量比で混合したものを調製した。これを以降「モノマー液」と称する。リチウムコバルト酸化物とカーボンを10:1の割合で混合しておいたものと、0.02モル/Lのトリエチルアミンを添加したモノマー液とを1:1の重量比で混ぜ合わせ、ペースト状とし、アルミニウム箔上に約30μmの厚みに塗布後、電子線を照射し、正極を得た。

【0022】得られた正極上に、0.02モル/Lのトリエチルアミンを添加したモノマー液を約30μmの厚みに塗布後、電子線を照射し、セパレータ層を形成させた。

【0023】ビッチ系カーボンと、0.02モル/Lのトリエチルアミンを添加したモノマー液とを1:1の重量比で混ぜ合わせ、ペースト状とし、銅箔上に約30μmの厚みに塗布後、電子線を照射し、負極を得、先に得られた正極/セパレータ二層成形成品と貼り合わせ、周囲

をシールし、フィルム電池とした。電極作用面積は 3.3 cm^2 である。

【0024】この電池を、 0.5 mA/cm^2 の電流密度で 4.3 V から 2.7 V の間で放電-充電を繰り返すサイクル試験を行った。サイクルにともなう放電容量の変化を図1中の(1)のカーブで示す。

【0025】(実施例2)上記実施例1において、 0.02 mol/l のトリエチルアミンを添加したモノマー液の代わりに、重量平均分子量 $2,400$ のポリビニルピリジン 1 mmol/l を溶解したモノマー液を用いたこと以外は実施例1と全く同様に作製したフィルム電池を同様のサイクル試験に供した。サイクルにともなう放電容量の変化を図1中の(2)のカーブで示す。

【0026】(比較例)上記実施例1において、いずれの部分にもトリエチルアミンを添加しなかったこと以外は実施例1と全く同様に作製したフィルム電池を同様のサイクル試験に供した。サイクルにともなう放電容量の*

*変化を図1中の(3)のカーブで示す。

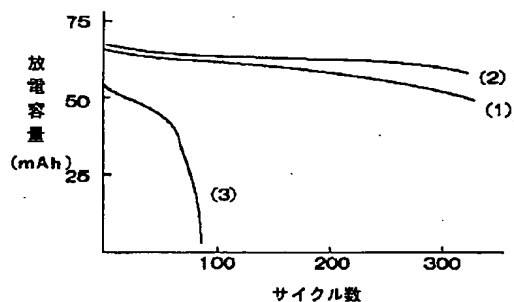
【0027】

【発明の効果】図1に示すように、高分子固体電解質の製造工程から固体電解質原料中に孤立電子対を持った物質を添加しておいたものは、長期の繰り返し充放電サイクルに対し、高容量が安定に得られ、本発明の効果は大である。なお、本発明では、正極及び負極に用いる電極活物質材料の種類、固体電解質を形成するポリマー材料の種類、リチウム塩の含有量、電池サイズについては限定しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】カード型二次電池の充放電サイクル試験によって得られた、サイクル数に対する放電容量の推移のカーブであり、(1)、(2)はそれぞれ本発明の実施例1、2により作製された電池、(3)は比較例に示す方法で作製された電池によるものである。

【図1】



JAPANESE

[JP,07-065855,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A lithium ion is emitted electrochemically. - Lithium cell which uses as a positive electrode and a negative electrode the electrode which makes a subject the active material which carries out occlusion, and is characterized by including the matter which contains at least one or more [of the nitrogen which had a lone-pair electrons in the cell, Lynn, and the sulfur atoms] in the cell using the electrolyte containing a fluorination object.

[Claim 2] A lithium ion is emitted electrochemically. - Lithium cell which uses as a positive electrode and a negative electrode the electrode which makes a subject the active material which carries out occlusion, and is characterized by including the matter which contains at least one or more [of the nitrogen which had a lone-pair electrons in the cell, Lynn, and the sulfur atoms] in the cell using the electrolyte which is dissolving lithium salt with a fluorination object.

[Claim 3] The lithium cell according to claim 2 said whose lithium salt is a 6 phosphorus-fluoride acid lithium.

[Claim 4] The lithium cell according to claim 1 to 3 whose matter with said lone-pair electrons is amines.

[Claim 5] The lithium cell according to claim 4 whose additions of said amines are the mol molecular weight of lithium salt, and below equivalent in mol molecular weight.

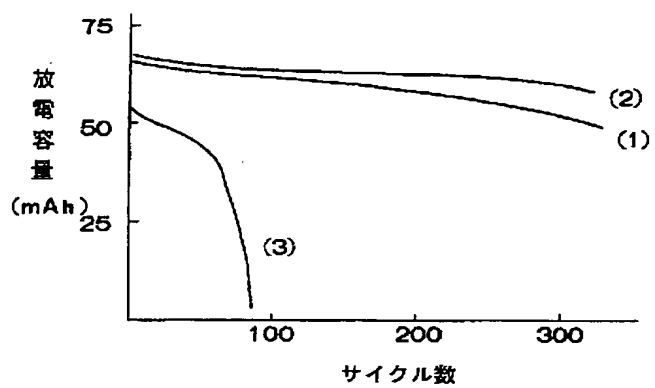
[Claim 6] The lithium cell according to claim 1 to 3 whose matter with said lone-pair electrons is matter containing a pyridine ring.

[Claim 7] The lithium cell according to claim 1 to 3 whose matter with said lone-pair electrons is polyvinyl pyridine.

[Claim 8] The lithium cell according to claim 1 to 7 said whose electrolyte is a giant-molecule solid electrolyte.

[Translation done.]

Drawing selection Representative drawing



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of repeat charge/discharge capability ability about a lithium cell, especially a lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] Thin-shape[the miniaturization of a cell, lightweight-izing, and]-izing and the cell which has a high energy consistency further are strongly demanded with the unification with the receipt in electronic equipment of a cell, an electronics component, and a circuit so that the latest microelectronics-ization may be represented by the power source for memory backup of various electronic equipment. In recent years, in the field of a primary cell, although small and lightweight cells, such as a lithium cell, are already put in practical use, the application field is restricted.

[0003] Then, although the rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte in which the formation of small lightweight is more possible as a cell which replaces the conventional lead cell and a nickel-cadmium battery attracts attention more, current is examined by many research facilities in order to raise more practical use properties, such as the cycle property of an electrode active material, and a self-discharge property.

[0004] Conventionally, about wearing of the cell to a substrate or a device, it could not say that cell configurations, such as cylindrical and a carbon button mold, were efficient in respect of the volume utilization factor in a device, but the cell had become the big factor which restricts the design of electronic equipment. Since the configuration of that a thin film-like cell can use the dead space in a device effectively and a cell can be determined as arbitration, the design of electronic equipment attracts attention in that already being restricted to a cell is lost.

[0005] Since using a solid polymer electrolyte can abolish the pouring-in process of a cell in production of a thin film-like cell, there is the description that a production process can be simplified greatly.

[0006] As an electrode material of a rechargeable battery, from the field of safety, the field of the high rate engine performance, and the field of cycle reversibility, it is effective to use a carbon material for a negative electrode, and it is already produced commercially. Although various electrolytic-solution presentations have been considered in order to fully pull out the engine performance of this carbon material, as lithium salt, the 6 fluoride [phosphoric acid] lithium has attracted attention as an ingredient with few problems in respect of toxicity and safety. However, as for this ingredient, the technique of avoiding mixing of moisture during the improvement technique in purity and handling since it is very unstable is becoming important to exposure to an environment.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In manufacture of a thin film cell, a solid polymer electrolyte is also treated as a sheet instead of there being no pouring-in process. This means that the ingredient containing lithium salt flows to Rhine. When it is going to use an unstable ingredient here to exposure to an environment which was described previously, the above processes are committed as a disadvantageous point. That is, the matter with a fluorination object will generate hydrogen fluoride easily, if moisture mixes. The generated hydrogen fluoride

reacts with the lithium ion which is the active material of a fuel cell subsystem, serves as LiF and is inactivated. With for example, a 6 fluoride [phosphoric acid] lithium $\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PF}_5 + \text{LiOH} + \text{HF}$ (1)

[0008] In the case of the fuel cell subsystem as which a forward negative electrode adopts an intercalation or an insertion mold electrode, this problem is especially serious. That is, unlike the system in which having an active material in one pole superfluously like a metal lithium possesses the electrode allowed, the total amount of the lithium contained in a positive electrode and a negative electrode is limited, and it is because it has big effect on charge/discharge capability ability directly that this amount collapses.

[0009] Furthermore, when using the polymer used for a solid polymer electrolyte, and the ingredient which contained the fluorine atom in the solvent used for the electrolytic solution, a hydrogen atom is drawn out by the following reactions from them, and it may result in generating of hydrogen fluoride.



[0010] If an example is given, the acrylate end group comparatively generally used when making a polymer construct a bridge by heat, light, and electron ray hardening has the hydrogen atom lengthen and be easy to blunder. Moreover, although the case where lithium salt has a fluorine atom is described until now, when the polymer has a fluorine atom, the fluorine atom drawn out from the polymer may originate and it may result in generating of hydrogen fluoride.

[0011] The hydrogen fluoride generated by these reactions becomes the cause of reducing cell capacity, in order to combine with the lithium ion which is an active material in charge and discharge.

[0012]

[Means for Solving the Problem] This invention emits a lithium ion electrochemically so that it may attain the above-mentioned purpose. - The electrode which makes a subject the active material which carries out occlusion is used as a positive electrode and a negative electrode. In the cell using the electrolyte which is dissolving lithium salt with a fluorination object in the cell using the electrolyte containing a fluorination object Moreover, in the cell using the electrolyte which is dissolving the 6 phosphorus-fluoride acid lithium, it is the lithium cell characterized by including the matter containing at least one or more [of the nitrogen which had a lone-pair electrons in the cell, Lynn, and the sulfur atoms]. Moreover, the matter with said lone-pair electrons is the lithium cell which is amines. Moreover, the addition of said amines is the lithium cell which is 1/10 or less [of lithium salt / of mol molecular weight] preferably the mol molecular weight of lithium salt, and below equivalent in mol molecular weight. Moreover, the matter with said lone-pair electrons is the lithium cell which is the matter containing a pyridine ring. Moreover, the matter with said lone-pair electrons is the lithium cell which is polyvinyl pyridine. Moreover, an electrolyte is the lithium cell which is a giant-molecule solid electrolyte.

[0013] Here, an electrolyte means the electrolytic solution which comes to dissolve lithium salt, and a solid electrolyte.

[0014]

[Function] If there is matter which had a lone-pair electrons for example, on the nitrogen atom under the environment which hydrogen fluoride generates, the trap of the hydrogen fluoride will be immediately carried out by the next reaction, and the capacity which attacks a lithium ion will be lost. Therefore, it prevents the engine performance of a lithium cell falling by the above devices.

$\text{HF} + -\text{N} \rightarrow -\text{NH}-\text{F}$ [0015] As matter which had a lone-pair electrons on nitrogen, Lynn, and a sulfur atom, although triethylamine, polyvinyl pyridine, triethyl phosphoretted hydrogen, triphenylphosphine, a diethyl sulfide, etc. are mentioned, it does not limit to these. Since both these matter has electron-donative [strong], its operation which carries out the trap of the hydrogen fluoride like a top type is strong.

[0016] this operation -- LiPF_6 although it divides and effectiveness is [for] high, when it considers as a salt -- LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ etc. -- when it uses for a salt, or also when tetrafluoroethylene, Nafion, etc. are used for the polymer for constituting a binder and a solid polymer electrolyte, it can apply. Moreover, the matter with a lone-pair electrons may be used as an electrode binder.

[0017] It is not necessary to exceed the peak of the isolation fluorine considered to generate the number of the

nitrogen atoms contained in this if amines are mentioned as an example at this time, and a lot of [conversely] addition causes decline in the charge-and-discharge effectiveness of an electrode, and the corrosion of a charge collector, and becomes the cause of reducing a battery life. Moreover, under the low humidity ambient atmosphere used for an actual production process, it is still a surplus that the whole quantity of the lithium salt currently used, for example decomposes, even if it carries out equivalent addition, since there is nothing actually and it contributes to the reactions with a very above part of lithium salt.

[0018] Even if it reduced the addition of triethylamine how far, about whether effectiveness is demonstrated, it was based on the production process ambient atmosphere moisture content, and when artificers experimented with mol molecular weight 1/10 [of lithium salt] of mol molecular weight thru/or in 1/100, sufficient addition effectiveness of triethylamine was demonstrated and the fault of the above superfluous addition was not found out, either. When the addition exceeded 1/10, inferiority was seen a little by the cycle capacity curve. This is considered to originate in superfluous addition having reduced the initial effectiveness of a negative-electrode active material.

[0019] Since it is difficult to bring pouring in, i.e., installation of lithium salt, to a final process like a liquid type cell when an electrolyte is a giant-molecule solid electrolyte as stated previously, an operation of this invention is demonstrated further effectively.

[0020]

[Example] An example explains to a detail further. The ambient atmosphere used for the experiment of the following examples and the example of a comparison is an air ambient atmosphere with the moisture content of -20 degrees C of dew-points, and is an ambient atmosphere which performing assembly of a lithium cell has at this moisture content, and is generally made unsuitable. [too many]

[0021] (Example 1) It is one mol [/l.] LiPF₆ to gamma-butyrolactone. What mixed the polyethylene oxide diacrylate of weight average molecular weight 1,000 by the weight ratio of 3:1 to the electrolytic solution in which it was made to dissolve was prepared. This is henceforth called "monomer liquid." What mixed carbon with lithium cobalt oxide at a rate of 10:1, and the monomer liquid which added 0.02 mols [/l.] triethylamine were mixed by the weight ratio of 1:1, it considered as the shape of a paste, the electron ray was irradiated after applying to the thickness of about 30 micrometers on aluminium foil, and the positive electrode was obtained.

[0022] The electron ray was irradiated after applying to the thickness of about 30 micrometers the monomer liquid which added 0.02 mols [/l.] triethylamine, and the separator layer was made to form on the obtained positive electrode.

[0023] Pitch system carbon and the monomer liquid which added 0.02 mols [/l.] triethylamine were mixed by the weight ratio of 1:1, it considered as the shape of a paste, the seal of lamination and the perimeter was carried out to the positive electrode / separator bilayer mold goods which irradiated the electron ray after applying to the thickness of about 30 micrometers on copper foil, obtained the negative electrode, and was obtained previously, and it considered as the film cell. electrode active area -- 33cm² it is .

[0024] It is this cell 0.5 mA/cm² The cycle trial which repeats discharge-charge between 4.3V and 2.7V with current density was performed. The curve of (1) in drawing 1 shows change of the discharge capacity accompanying a cycle.

[0025] (Example 2) In the above-mentioned example 1, the same cycle trial was presented with the film cell produced completely like the example 1 except having used the monomer liquid which dissolved the polyvinyl pyridine 1 millimol / l of weight average molecular weight 2,400 instead of the monomer liquid which added 0.02 mols [/l.] triethylamine. The curve of (2) in drawing 1 shows change of the discharge capacity accompanying a cycle.

[0026] (Example of a comparison) In the above-mentioned example 1, the same cycle trial was presented with the film cell produced completely like the example 1 except having added triethylamine into neither of the parts. The curve of (3) in drawing 1 shows change of the discharge capacity accompanying a cycle.

[0027]

[Effect of the Invention] As shown in drawing 1 , as for what added the matter which had a lone-pair electrons in

the solid electrolyte raw material from the production process of a solid polymer electrolyte, high capacity is obtained by stability to a long-term repeat charge-and-discharge cycle, and the effectiveness of this invention is size. In addition, in this invention, it does not limit about the class of electrode active material ingredient used for a positive electrode and a negative electrode, the class of polymer ingredient which forms a solid electrolyte, the content of lithium salt, and cell size.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the curve of transition of discharge capacity to the number of cycles obtained by the charge-and-discharge cycle trial of a card mold rechargeable battery, and (1) and (2) depend the cell produced by the examples 1 and 2 of this invention, and (3) on the cell produced by the approach shown in the example of a comparison, respectively.

[Translation done.]

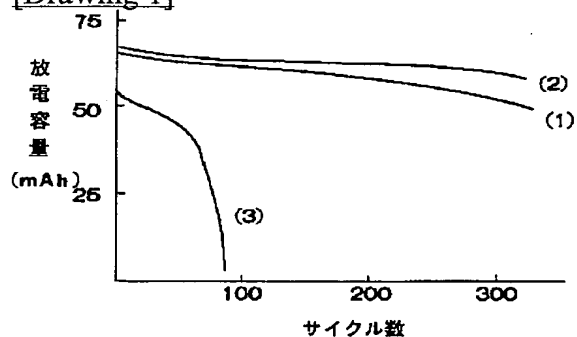
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]